

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-197443
 (43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.CI. G01N 21/35
 G01N 21/61

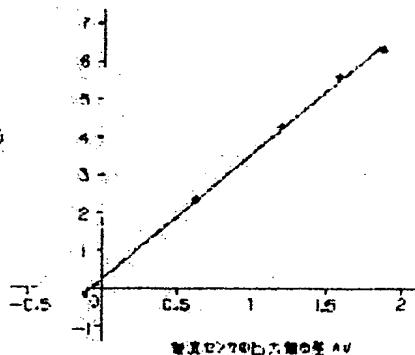
(21)Application number : 09-004844 (71)Applicant : OTSUKA PHARMACEUT CO LTD
 (22)Date of filing : 14.01.1997 (72)Inventor : MORI MASAAKI
 KUBO YASUHIRO
 TSUTSUI KAZUNORI

(54) SPECTROSCOPIC METHOD AND INSTRUMENT FOR MEASURING ISOTOPE GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To accurately measure and correct the concentration or concentration ratio of the component gas of a gas to be measured containing carbon dioxide $^{13}\text{CO}_2$ as the component gas by measuring the water content of the gas at the time of spectroscopically measuring the gas by introducing the gas to a cell.

SOLUTION: A gas to be measured is introduced to a cell and the absorbancy corresponding to the wavelength of a component gas $^{13}\text{CO}_2$ is found. Then the concentration of the component gas is found by using a calibration curve prepared by measuring gases to be measured containing the component gas at known concentrations and the concentration of the steam contained in the gas is measured. Finally, the concentration of the component gas is corrected in accordance with the measured concentration of the steam by using a correction curve prepared by measuring gases to be measured containing steam at known concentrations.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2000
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3176302
 [Date of registration] 06.04.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3176302号
(P3176302)

(45)発行日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(24)登録日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51)Int.Cl.*

G 0 1 N 21/35
33/497

識別記号

F I

G 0 1 N 21/35
33/497

Z
A

		請求項の数 9 (全 10 頁)	
(21)出願番号	特願平9-4844	(73)特許権者	000206956 大塚製薬株式会社 東京都千代田区神田司町2丁目9番地
(22)出願日	平成9年1月14日(1997.1.14)	(72)発明者	森 正昭 大阪府枚方市杉山手1-20-18
(65)公開番号	特開平10-197443	(72)発明者	久保 康弘 滋賀県甲賀郡甲西町菩提寺2093番地の 211
(43)公開日	平成10年7月31日(1998.7.31)	(72)発明者	筒井 和典 大阪府枚方市楠葉面取町1丁目15-2- 202
審査請求日	平成11年8月31日(1999.8.31)	(74)代理人	100075155 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)
早期審査対象出願		審査官	鈴木 俊光
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 同位体ガス分光測定方法及び測定装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定しデータ処理することによって、成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、前記被測定ガスが、人の呼気であり、前記成分ガスが二酸化炭素¹³CO₂であり、前記成分ガスに適した波長が、約4412nmであり、被測定ガスをセルに導き、成分ガスの波長に対応する吸光度を求める第1の工程、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、被測定ガスの中の成分ガスの濃度を求める第2の工程、並びに被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定し、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定さ

2

れた水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度を補正する第3の工程を含むことを特徴とする同位体ガス分光測定方法。

【請求項2】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定しデータ処理することによって、成分ガスの濃度比を測定する同位体ガス分光測定方法において、前記被測定ガスが、人の呼気であり、前記複数の成分ガスが二酸化炭素¹³CO₂及び二酸化炭素¹²CO₂であり、前記各成分ガスに適した波長が、二酸化炭素¹³CO₂について約4280nm、二酸化炭素¹²CO₂については約4412nmであり、被測定ガスをセルに導き、各成分ガスの波長に対応する吸光度を求める第1の工程、

既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、被測定ガスの中の成分ガスの濃度比を求める第2の工程、並びに被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定し、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度比を補正する第3の工程を含むことを特徴とする同位体ガス分光測定方法。

【請求項3】前記第3の工程における補正線は、水蒸気濃度の異なる複数のガスについて、各成分ガスの波長に対応する吸光度を求め、前記検量線を用いて各成分ガスの濃度比を求め、求められた各成分ガスの濃度比の比又は差を水蒸気濃度に対してプロットすることにより得られ、

前記第3の工程における補正方法は、被測定ガスについて第3の工程で得られた水蒸気の濃度を補正線に当てはめて成分ガスの濃度比補正值を求め、第2の工程で得られた成分ガスの濃度比を、補正線から得られた前記濃度比補正值で除算又は減算することを特徴とする請求項2記載の同位体ガス分光測定方法。

【請求項4】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定し、測定された光量をデータ処理手段によってデータ処理することによって、成分ガスの濃度比を測定する同位体ガス分光測定装置において、

前記被測定ガスが、人の呼気であり、

前記複数の成分ガスが二酸化炭素¹²CO₂及び二酸化炭素¹³CO₂であり、

前記各成分ガスに適した波長が、二酸化炭素¹²CO₂については約4280nm、二酸化炭素¹³CO₂については約4412nmであり、これらの波長の光を透過させる第1、第2の波長フィルタを備え、

前記データ処理手段が、

セルに導かれた被測定ガスについて測定された、各成分ガスに適した波長に対応する光の光量に基づいて吸光度を求める吸光度算出手段と、

既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、被測定ガス中の成分ガスの濃度比を求める濃度算出手段と、

被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定する水蒸気濃度測定手段と、

水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度比を補正する補正手段を含むことを特徴とする同位体ガス分光測定装置。

【請求項5】前記第1の波長フィルタのバンド幅が約20nmであり、前記第2の波長フィルタのバンド幅が約50nmである請求項4記載の同位体ガス分光測定装置。

【請求項6】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに

導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定しデータ処理することによって、成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、

前記被測定ガスが、人の呼気であり、

前記複数の成分ガスが二酸化炭素¹²CO₂及び二酸化炭素¹³CO₂であり、

前記各成分ガスに適した波長が、二酸化炭素¹²CO₂については約4280nm、二酸化炭素¹³CO₂については約4412nmであり、

10 被測定ガスをセルに導き、各成分ガスの波長に対応する吸光度を求める第1の工程、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、被測定ガスの中の成分ガスの濃度を求める第2の工程、並びに被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定し、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度を補正する第3の工程を含むことを特徴とする同位体ガス分光測定方法。

20 【請求項7】前記第3の工程における補正線は、水蒸気濃度の異なる複数のガスについて、各成分ガスの波長に対応する吸光度を求め、前記検量線を用いて各成分ガスの濃度を求める、求められた各成分ガスの濃度の比又は差を水蒸気濃度に対してプロットすることにより得られ、前記第3の工程における補正方法は、被測定ガスについて第3の工程で得られた水蒸気の濃度を補正線に当てはめて成分ガスの濃度補正值を求め、第2の工程で得られた成分ガスの濃度を、補正線から得られた前記濃度補正值で除算又は減算することを特徴とする請求項5記載の同位体ガス分光測定方法。

【請求項8】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定し、測定された光量をデータ処理手段によってデータ処理することによって、成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定装置において、

前記被測定ガスが、人の呼気であり、

前記複数の成分ガスが二酸化炭素¹²CO₂及び二酸化炭素¹³CO₂であり、

前記各成分ガスに適した波長が、二酸化炭素¹²CO₂については約4280nm、二酸化炭素¹³CO₂については約4412nmであり、これらの波長の光を透過させる第1、第2の波長フィルタを備え、

前記データ処理手段が、

セルに導かれた被測定ガスについて測定された、各成分ガスに適した波長に対応する光の光量に基づいて吸光度を求める吸光度算出手段と、

既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、被測定ガス中の成分ガスの濃度を求める濃度算出手段と、

被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定する水蒸気濃度

測定手段と、

水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度を補正する補正手段を含むことを特徴とする同位体ガス分光測定装置。

【請求項9】前記第1の波長フィルタのバンド幅が約20nmであり、前記第2の波長フィルタのバンド幅が約50nmである請求項8記載の同位体ガス分光測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】同位体の入った薬物を生体に投与した後、同位体の濃度変化、又は濃度比の変化を測定することにより、生体の代謝機能を測定することができるので、同位体の分析は、医療の分野での病気の診断に利用されている。

【0002】本発明は、同位体の光吸収特性に着目して、同位体ガスの濃度又は濃度比を測定する同位体ガス分光測定方法及び測定装置に関するものである。

【0003】

【従来の技術】一般に、胃潰瘍、胃炎の原因として、ストレスの他に、ヘリコバクタリヨー(HP)と言われているバクテリアが存在することが知られている。患者の胃の中にHPが存在すれば、抗生素の投与等による除菌治療を行う必要がある。したがって、患者にHPが存在するか否かを確認することが重要である。HPは、強いウレアーゼ活性を持っていて、尿素を二酸化炭素とアンモニアに分解する。

【0004】一方、炭素には、質量数が12のものその他、質量数が13や14の同位体が存在するが、これらの中で質量数が13の同位体¹³Cは、放射性がなく、安定して存在するため取扱いが容易である。そこで、同位体¹³Cでマーキングした尿素を生体に投与した後、最終代謝産物である患者の呼気中の¹³CO₂の濃度、具体的には¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を測定することができれば、HPの存在を確認することができる。

【0005】ところが、¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比は、自然界では1:100と大きく、このため患者の呼気中の濃度比を精度よく測定することは難しい。従来、¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を求める方法として、赤外分光を用いる方法が知られている(特公昭61-42219号、特公昭61-42220号公報参照)。

【0006】特公昭61-42220号記載の方法は、長短2本のセルを用意し、一方のセルでの¹³CO₂の吸収と、一方のセルでの¹²CO₂の吸収とが等しくなるようなセルの長さにし、2本のセルを透過した光を両方のセルに導いて、それぞれ最大感度を実現する波長での光強度を測定する方法である。この方法によれば、自然界の濃度比での光吸収比を1にすることができる、これから濃度比がずれると、ずれた分だけ光吸収比がずれるの

で、光吸収比の変化を知って濃度比の変化を知ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記公報記載の方法を用いて濃度比を求めようとしても、次のような問題がある。¹³CO₂の濃度と¹²CO₂の濃度を求めるには、¹²CO₂濃度の分かっているガスと、¹³CO₂濃度の分かっているガスを用いて、それぞれ検量線を作成しなければならない。

- 10 【0008】¹³CO₂濃度の検量線を作成するには、¹²CO₂濃度を幾通りか変えてみて、¹²CO₂の吸光度を測定し、横軸を¹²CO₂濃度にとり、縦軸を¹²CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定するのが通常である。¹³CO₂濃度の検量線の作成も同様にして行なう。ところが赤外分光法で¹³CO₂濃度又は¹³CO₂濃度比(¹³CO₂濃度/¹²CO₂濃度のこと)を測定する場合、被測定ガスである呼気は、代謝により生体から吐き出されるため、飽和状態に近い濃度の水蒸気を含んでいる。
- 20 【0009】赤外分光法は、被測定ガスが特定の波長の赤外線を吸収することを利用して吸光度を測定するものである。図5は、湿度を0%から100%まで色々変えた被測定ガスを作り、湿度0%のガスをベースガスとして、湿度に対して、¹³CO₂濃度比が変化する様子をプロットしたグラフである。
- 30 【0010】このグラフから、¹³CO₂濃度比は一定にならず、湿度に応じて変化することが分かる。したがって、この事実を知らないで、水分を含む被測定ガスについて¹³CO₂濃度又は¹³CO₂濃度比を測定すれば、実際よりも大きな結果が現れることは明らかである。
- 40 【0011】この問題の解決法として、被測定ガスである呼気の水分を予めモルキュラシーブスや過塩素酸マグネシウム等の水分吸着剤を取り除いてから測定する方法があるが、この方法では水分吸着剤を置く大きなスペースが必要になることや、水分吸着剤による水分除去が確実かどうか確認する手段がないこと、また水分吸着剤の定期的な取り替えが必要になること等の問題が生じる。
- 【0012】そこで、本発明は、上述の技術的課題を解決し、成分ガスとして二酸化炭素¹³CO₂を含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、被測定ガス中の水分量を測定することにより、成分ガスの濃度又は濃度比を精密に測定し補正することができる同位体ガス分光測定方法及び測定装置を実現することを目的とする。
- 【0013】
- 【課題を解決するための手段】本発明の同位体ガス分光測定方法は、人の呼気である被測定ガスをセルに導き、成分ガス¹³CO₂の波長約4412nmに対応する吸光度を求める第1の工程、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、

成分ガスの濃度を求める第2の工程、並びに被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定し、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度を補正する第3の工程を含むものである（請求項1）。

【0014】また、本発明の同位体ガス分光測定方法は、複数の成分ガスが二酸化炭素¹²CO₂及び二酸化炭素¹³CO₂であり、被測定ガスをセルに導き、各成分ガスの波長、二酸化炭素¹²CO₂については約4280nm、二酸化炭素¹³CO₂については約4412nmに対応する吸光度を求める第1の工程、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、成分ガスの濃度又は濃度比を求める第2の工程、並びに被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定し、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度又は濃度比を補正する第3の工程を含むものである（請求項2、6）。

【0015】前記の各方法によれば、従来の方法と比べて、第3の工程において、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度又は濃度比を補正する方法が追加されている。この補正により、成分ガスの濃度が本来一定値であるべきだが、水蒸気濃度の違いに応じて成分ガスの測定濃度が変動するという現象を考慮して、成分ガスの濃度又は濃度比の測定精度を高めることができる。

【0016】なお、水蒸気濃度は、各種の湿度センサを用いて検出してもよく、分光学的方法により水分子スペクトルにおける吸光度を求めて算出してもよい。前記請求項2又は6記載の方法における第3の工程における補正線は、具体的には、水蒸気濃度の異なる複数のガスについて、各成分ガスの波長に対応する吸光度を求め、前記検量線を用いて各成分ガスの濃度又は濃度比を求め、求められた各成分ガスの濃度又は濃度比の比又は差を水蒸気濃度に対してプロットすることにより得られ、前記第3の工程における補正方法は、被測定ガスについて第3の工程で得られた水蒸気の濃度を補正線に当てはめて成分ガスの濃度補正值又は濃度比補正值を求め、第2の工程で得られた成分ガスの濃度又は濃度比を、補正線から得られた前記濃度補正值又は濃度比補正值で除算又は減算することにより行う（請求項3、7）。

【0017】また、本発明の同位体ガス分光測定装置は、前記本発明の同位体ガス分光測定方法を実施するための測定装置であって、データの処理機能の実現手段として、セルに導かれた被測定ガスについて測定された、二酸化炭素¹²CO₂については約4280nm、二酸化炭素¹³CO₂については約4412nmの波長の光を透過させる第1、第2の波長フィルタを備え、各成分ガスに適した波長に対応する光の光量に基づいて吸光度を求

める吸光度算出手段と、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、成分ガスの濃度又は濃度比を求める濃度算出手段と、被測定ガスに含まれる水蒸気濃度を測定する水蒸気濃度測定手段と、水蒸気濃度が既知のガスを測定することによって作成された補正線を用いて、測定された水蒸気濃度に応じて成分ガスの濃度又は濃度比を補正する補正手段を含むものである（請求項4、8）。

【0018】

- 10 10 【発明の実施の形態】以下、同位体¹³Cでマーキングしたウレア診断薬を人間に投与した後、呼気中の¹³CO₂濃度比を分光測定する場合の、本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

I. 呼気テスト

まず、ウレア診断薬を投与する前の患者の呼気を呼気バッグに採集する。呼気バッグの容量は、250ml程度である。その後、ウレア診断薬を経口投与し、10～15分後、投与前と同様の方法で他の呼気バッグに呼気を採集する。

- 20 20 【0019】投与前と投与後の呼気バッグをそれぞれ同位体ガス分光測定装置の所定のノズルにセットし、以下の自動制御を行う。

II. 同位体ガス分光測定装置

- 図1は、同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すブロック図である。投与後の呼気（以下「サンプルガス」という）を採集した呼気バッグと投与前の呼気（以下「ベースガス」という）を採集した呼気バッグとはそれぞれノズルにセットされる。ベースガスを採集した呼気バッグは、樹脂又は金属パイプ（以下単に「パイプ」という）を通してバルブV₁につながり、サンプルガスを採集した呼気バッグは、パイプを通してバルブV₂につながっている。

- 30 30 【0020】一方、ガスピボンベからリファレンスガス（測定対象波長域に吸収のないガスであれば何でもよい。例えば窒素ガス）が供給されている。リファレンスガスは圧力逃がし弁31、バルブV₃、レギュレータ32、流量計33を通して、一方はニードルバルブ35を通してリファレンスセル11cに入り、他方はバルブV₁、逆止弁36を通して¹³CO₂の吸収を測定するための第1サンプルセル11aに入る。

- 40 40 【0021】さらに、バルブV₂と第1サンプルセル11aとの間には、サンプルガス又はベースガスを定量的に注入するためのガス注入器21（容量70cc）が、三方バルブV₄を介してつながれている。このガス注入器21は、ピストンとシリンドーを有する注射器のような形状のもので、ピストンの駆動は、モータM₁と、モータM₂に連結された送りネジと、ピストンに固定されたナットとの共働によって行われる。

- 50 50 【0022】セル室11は、図1に示すように、¹³CO₂の吸収を測定するための短い第1サンプルセル11

a、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収を測定するための長い第2サンプルセル11b及びリファレンスガスを流すリファレンスセル11cからなり、第1サンプルセル11aと第2サンプルセル11bとは連通しており、第1サンプルセル11aに導かれたガスは、そのまま第2サンプルセル11bに入り、排気されるようになっている。また、リファレンスセル11cにはリファレンスガスが導かれ、リファレンスガスは、リファレンスセル11cを通り抜けた後は、一方はセル室11を収納するケース10内を通り、他方は赤外線光源装置Lを通り、それぞれ排気される。第1サンプルセル11aの長さは具体的には13mmであり、第2サンプルセル11bの長さは具体的には250mmであり、リファレンスセル11cの長さは具体的には236mmである。

【0023】第2サンプルセル11bから導出される排気管には、O₂センサ18及び湿度センサ19が設けられている。このO₂センサ18には、市販の酸素センサを用いることができる。例えばジルコニアセンサ等の固体電解質ガスセンサ、ガルバニ電池式センサ等の電気化学ガスセンサを使用することができます。湿度センサ19には、市販の湿度センサを用いることができ、例えば多孔質セラミックやポリマー抵抗体を使用したセンサがある。

【0024】赤外線光源装置Lは赤外線を照射するための2つの導波管23a、23bを備えている。赤外線発生の方式は、任意のものでよく、例えばセラミックスヒータ（表面温度450°C）等が使用可能である。また、赤外線を一定周期でしゃ断し通過させる回転するチョッパ22が設けられている。赤外線光源装置Lから照射された赤外線のうち、第1サンプルセル11a及びリファレンスセル11cを通るもののが形成する光路を「第1の光路」といい、第2サンプルセル11bを通るもののが形成する光路を「第2の光路」という。

【0025】符号Dは、セルを通過した赤外線を検出する赤外線検出装置を示している。赤外線検出装置Dは、第1の光路に置かれた第1の波長フィルタ24aと第1の検出素子25a、第2の光路に置かれた第2の波長フィルタ24bと第2の検出素子25bを備えている。第1の波長フィルタ24aは、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収を測定するため約4280nmの波長の赤外線を通して（バンド幅約20nm）、第2の波長フィルタ24bは、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収を測定するため約4412nmの波長の赤外線を通して（バンド幅約50nm）。第1の検出素子25a、第2の検出素子25bは赤外線を検出する素子であれば任意のものでよく、例えばPbSeといった半導体赤外センサが使用される。

【0026】第1の波長フィルタ24a、第1の検出素子25aは、Ar等の不活性ガスで満たされたパッケージ26aの中に入っている、第2の波長フィルタ24b、第2の検出素子25bも、同じく不活性ガスで満た

されたパッケージ26bの中に入っている。赤外線検出装置Dの全体はヒータ及びペルチェ素子27により一定温度（25°C）に保たれ、パッケージ26a、26bの中の検出素子の部分はペルチェ素子により0°Cに保たれている。

【0027】セル室11は、それ自体ステンレス製であり、ヒータ13により上下又は左右が挟まれている。セル室11の中は、2段に分かれ、一方の段には第1サンプルセル11aと、リファレンスセル11cとが配置され、他方の段には第2サンプルセル11bが配置されている。第1サンプルセル11a及びリファレンスセル11cには第1の光路が直列に通り、第2サンプルセル11bには第2の光路が通っている。符号15、16、17は、赤外線を透過させるサファイア透過窓である。

【0028】前記セル室11は、ヒータ13により一定温度（40°C）に保たれるよう制御されている。

III. 測定手順

測定では、ベースガスのCO₂濃度とサンプルガスのCO₂濃度とをほぼ一致させるため、まず予備測定において、ベースガスのCO₂濃度と、サンプルガスのCO₂濃度をそれぞれ測定し、本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂濃度よりも高ければ、このベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度に等しくなるまでベースガスを希釈した後、ベースガスの濃度を測定し、その後サンプルガスの濃度を測定する。

【0029】もし本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂濃度よりも低ければ、ベースガスの濃度をこのまま測定し、サンプルガスのCO₂濃度がベースガスのCO₂濃度に等しくなるまでサンプルガスを希釈した後、サンプルガスのCO₂濃度を測定する。測定は、リファレンスガス測定→ベースガス予備測定→リファレンスガス測定→サンプルガス予備測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→…という手順で行う。

III-1. ベースガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室11に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室11の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0030】具体的には、図2(a)に示すように、三方バルブV₄をセル室11側に開き、バルブV₁を開き、ガス注入器21でリファレンスガスを吸い込み、バルブV₂を閉じてガス注入器21でリファレンスガスを吐き出して、第1サンプルセル11aと第2サンプルセル11bを洗浄する。なお、リファレンスセル11cにはリファレンスガスを常時流し放しにする。

【0031】次に、図2(b)に示すように、バルブV₃を開き、呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21

で吸い込み、ガス注入器 21 を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、検出素子 25a により、ベースガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いて CO_2 濃度を求めておく。

III - 2. サンプルガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室 11 に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室 11 の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0032】具体的には、図 2(c) に示すように、バルブ V_1 を開き、ガス注入器 21 でリファレンスガスを吸い込み、バルブ V_1 を閉じてガス注入器 21 でリファレンスガスを吐き出して、第 1 サンプルセル 11a と第 2 サンプルセル 11b を洗浄する。次に、図 2(d) に示すように、バルブ V_2 を開き、呼気バッグより、サンプルガスをガス注入器 21 で吸い込み、ガス注入器 21 を用いてサンプルガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、検出素子 25a により、サンプルガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いて CO_2 濃度を求めておく。

III - 3. リファレンス測定

次に、ガス流路を変えてリファレンスガスを流し、ガス流路及びセル室 11 の洗浄をする。約 30 秒経過後、それぞれの検出素子 25a, 25b により、光量測定をする。

【0033】具体的には、図 3(a) に示すように、バルブ V_1 を開き、ガス注入器 21 でリファレンスガスを吸い込み、バルブ V_1 を閉じてガス注入器 21 でリファレンスガスを吐き出して、第 1 サンプルセル 11a と第 2 サンプルセル 11b を洗浄する。この間、検出素子 25a, 検出素子 25b により、リファレンスガスの光量測定をする。第 1 の検出素子 25a で得られた光量を $^{12}R_1$ 、第 2 の検出素子 25b で得られた光量を $^{12}R_2$ と書く。

III - 4. ベースガス測定

「III - 1. ベースガス予備測定」において第 1 の検出素子 25a で得られたベースガスの CO_2 濃度と、「II - 2. サンプルガス予備測定」において第 1 の検出素子 25a で得られたサンプルガスの CO_2 濃度とを比較し、ベースガスの CO_2 濃度がサンプルガスの CO_2 濃度より濃い場合、ガス注入器 21 の中にベースガスの CO_2 濃度とサンプルガスの CO_2 濃度とが等しい割合になるまでベースガスをリファレンスガスで希釈した後、ベースガスの光量測定をする。

【0034】具体的には、図 3(b) に示すように、バルブ V_1 を開き、ガス注入器 21 でリファレンスガスを所定量吸い込む。次に、図 3(c) に示すように、バルブ V_1 を開いてガス注入器 21 でベースガスを吸い込み、リファレンスガスと混合する。このように希釈するので、2 種類の呼気について CO_2 濃度をほぼ同じにできるか

ら、 $^{12}\text{CO}_2$ の検量線や $^{13}\text{CO}_2$ の検量線を使う範囲を狭くすることができる。

【0035】もしベースガスの CO_2 濃度がサンプルガスの CO_2 濃度より薄い場合は、ベースガスを希釈しないでこのベースガスをそのまま測定する。測定は、ガス注入器 21 を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子 25a, 25b により行う。このようにして、第 1 の検出素子 25a で得られた光量を ^{12}B 、第 2 の検出素子 25b で得られた光量を ^{13}B と書く。

III - 5. リファレンス測定

再び、図 3(d) に示すように、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

【0036】このようにして、第 1 の検出素子 25a で得られた光量 $^{12}R_1$ 、第 2 の検出素子 25b で得られた光量 $^{12}R_2$ と書く。

III - 6. サンプルガス測定

「III - 4. ベースガス測定」でベースガスを希釈した場合は、図 3(e) に示すように、呼気バッグよりサンプルガスを吸い込んだ後、ガス注入器 21 を用いてサンプルガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子 25a, 25b により、光量測定をする。

【0037】「III - 4. ベースガス測定」でベースガスを希釈していない場合は、ガス注入器 21 の中にサンプルガスの CO_2 濃度とベースガスの CO_2 濃度とが等しい割合になるまでサンプルガスをリファレンスガスで希釈した後、それぞれの検出素子 25a, 25b により、サンプルガスの光量測定をする。このようにして、第 1 の検出素子 25a で得られた光量を ^{12}S 、第 2 の検出素子 25b で得られた光量を ^{13}S と書く。

III - 7. リファレンスガス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

【0038】このようにして、第 1 の検出素子 25a で得られた光量 $^{12}R_1$ 、第 2 の検出素子 25b で得られた光量 $^{12}R_2$ と書く。

IV. データ処理

IV - 1. ベースガスの吸光度の算出

まず、前記測定手順で得られたリファレンスガスの透過光量 $^{12}R_1$ 、 $^{13}R_1$ 、ベースガスの透過光量 ^{12}B 、

^{13}B 、リファレンスガスの透過光量 $^{12}R_2$ 、 $^{13}R_2$ を使って、ベースガスにおける $^{12}\text{CO}_2$ の吸光度 $^{12}\text{A}_{\text{bs}}(B)$ と、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸光度 $^{13}\text{A}_{\text{bs}}(B)$ を求める。

【0039】ここで $^{12}\text{CO}_2$ の吸光度 $^{12}\text{A}_{\text{bs}}(B)$ は、

$$^{12}\text{A}_{\text{bs}}(B) = - \log [2^{12}B / (^{12}R_1 + ^{12}R_2)]$$

で求められ、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸光度 $^{13}\text{A}_{\text{bs}}(B)$ 、

$$^{13}\text{A}_{\text{bs}}(B) = - \log [2^{13}B / (^{13}R_1 + ^{13}R_2)]$$

で求められる。

【0040】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量の平均値 ($R_1 + R_2$)

,) / 2 をとり、その平均値と、ベースガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているので、ドリフト(時間変化が測定に影響を及ぼすこと)の影響を相殺することができる。したがって、装置の立ち上げ時に完全に熱平衡になるまで(通常数時間かかる)待たなくても、速やかに測定を始めることができる。

IV-2. サンプルガスの吸光度の算出

次に、前記測定手順で得られたリファレンスガスの透過光量¹²R₂、¹³R₂、サンプルガスの透過光量¹²S、¹³S、リファレンスガスの透過光量¹²R₃、¹³R₃を使って、サンプルガスにおける¹²CO₂の吸光度¹²Abs(S)と、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(S)とを求める。

【0041】ここで¹²CO₂の吸光度¹²Abs(S)は、
¹²Abs(S) = - log [2¹²S / (¹²R₂ + ¹²R₃)]
 で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(S)は、
¹³Abs(S) = - log [2¹³S / (¹³R₂ + ¹³R₃)]
 で求められる。

【0042】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量平均値をとり、その平均値と、サンプルガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているので、ドリフトの影響を相殺することができる。

IV-3. 濃度の算出

検量線を使って、¹²CO₂の濃度と¹³CO₂の濃度を求める。

【0043】検量線は、¹²CO₂濃度の分かっている被測定ガスと、¹³CO₂濃度の分かっている被測定ガスを用いて、作成する。検量線を作成するには¹²CO₂濃度を0%~6%程度の範囲で変えてみて、¹²CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹²CO₂濃度にとり、縦軸を¹²CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となつたので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0044】また、¹³CO₂濃度を0.00%~0.07%程度の範囲で変えてみて、¹³CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹³CO₂濃度にとり、縦軸を¹³CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となつたので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0045】なお厳密にいようと、¹²CO₂の入っているガスと、¹³CO₂の入っているガスをそれぞれ単独で測定するのと、¹²CO₂と¹³CO₂とが混合しているガスを測定するのでは、¹²CO₂の吸光度が違ってくる。これは、使用する波長フィルタがバンド幅を持っていることと、¹²CO₂の吸収スペクトルと¹³CO₂の吸収スペクトルとが一部重なっていることによる。本測定では、¹²CO₂と¹³CO₂とが混合しているガスを測定対象とするので、検量線を決定するときに前記重なり分を補正

しておく必要がある。本測定では実際、吸収スペクトルの一部重なりを補正した検量線を採用している。

【0046】前記検量線を用いて求められた、ベースガスにおける¹²CO₂の濃度を¹²Conc(B)、ベースガスにおける¹³CO₂の濃度を¹³Conc(B)、サンプルガスにおける¹²CO₂の濃度を¹²Conc(S)、サンプルガスにおける¹³CO₂の濃度を¹³Conc(S)と書く。

IV-4. 濃度比の算出

¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を求める。ベースガスにおける濃度比は、

$$^{13}\text{Conc}(B) / ^{12}\text{Conc}(B)$$

サンプルガスにおける濃度比は、

$$^{13}\text{Conc}(S) / ^{12}\text{Conc}(S)$$

で求められる。

【0047】なお、濃度比は、¹³Conc(B) / [¹²Conc(B) + ¹³Conc(B)]、¹³Conc(S) / [¹²Conc(S) + ¹³Conc(S)]と定義してもよい。¹²CO₂の濃度のほうが¹³CO₂の濃度よりはるかに大きいので、いずれもほぼ同じ値となるからである。

20 IV-5. ¹³Cの変化分の決定

サンプルガスとベースガスとを比較した¹³Cの変化分は次の式で求められる。

【0048】 $\Delta^{13}\text{C} = [\text{サンプルガスの濃度比} - \text{ベースガスの濃度比}] \times 10^3 / [\text{ベースガスの濃度比}]$
 (単位: パーミル(千分率))

IV-6. ¹³Cの変化分の補正

そして、ベースガス及びサンプルガスの¹³CO₂濃度比の変化分 $\Delta^{13}\text{C}$ に対して、本発明に係る水蒸気濃度補正(湿度補正)を行う。

【0049】このため、湿度センサ19の出力に対して¹³CO₂濃度比の変化分 $\Delta^{13}\text{C}$ の測定値をプロットしたグラフを用いて、¹³CO₂濃度比の変化分 $\Delta^{13}\text{C}$ を補正する。このグラフの作り方は具体的には、次の通りである。湿度0%の3%CO₂/N₂バランスガスを2つのガスバッグに入れ、一方に水蒸気を飽和するまで注入し湿度100%にする。これら2つのガスを混合して、湿度を0%から100%まで5段階に変えたサンプルガスを作り、同じく湿度0%の1種類のベースガスを作る。湿度センサ19によって検出されたベースガスの湿度に対応する出力値を求め、サンプルガスの湿度に対応する出力値を求め、出力値の差 ΔV を横軸にとる。ベースガスの湿度は0%であるから、出力値の差 ΔV とは、サンプルガスの湿度そのものに対応する値となる。そして、検量線を使って求めたサンプルガスの¹³CO₂濃度比とベースガスの¹³CO₂濃度比との差を縦軸にとり、グラフを作成する。

【0050】実際に得られた数値例を表1に示す。

【0051】

【表1】

15

サンプルガスの湿度(%)	ベースガスのセンサ出力	サンプルガスのセンサ出力	センサ出力の差	$^{13}\text{CO}_2$ 濃度比の差(%)
0	1.653168	1.541812	-0.111356	-0.2
25	1.789176	2.407378	0.618202	2.34
50	1.925964	3.117390	1.191426	4.28
75	2.022190	3.594348	1.572158	5.60
100	2.110666	3.970968	1.860302	6.32

【0052】この表1で、ベースガスのセンサ出力値は本来一定であるはずであるが、測定値は一定でなくドリフトしている。これは湿度センサ19の応答速度に問題があり、湿度センサ19が完全平衡状態にならない間に測定したからである。表1の数値をグラフ化したもののが図4である。このグラフ及びベースガスとサンプルガスとの湿度センサ19の出力値の差を用いて、ベースガス及びサンプルガスの $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比の変化分 $\Delta^{13}\text{C}$ を、補正することができる。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明の同位体ガス分光測定方法又は測定装置によれば、成分ガスとして二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ を含む呼気をセルに導き分光測定をする場合に、呼気に含まれる水蒸気濃度による補正を施しているので、成分ガスの濃度又は濃度比をより良好な精度で測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すブロック図である。

【図2】同位体ガス分光測定装置のガス流路を示す図である。(a) 及び(c) はセル室に清浄なリファレンスガスを流して洗浄するときのガス流路を示す図である。(b) は呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込み、ベースガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。(d) は呼気バッグより、サンプルガスをガス注入器21で吸い込み、サンプルガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。

【図3】同位体ガス分光測定装置のガス流路を示す図である。(a) 及び(d) はセル室に清浄なリファレンスガスを流して洗浄するときのガス流路を示す図である。(b) は、ガス注入器21でリファレンスガスを所定量吸い込むときのガス流路を示す図である。(c) は呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込み、ベースガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。(e) は呼気バッグより、サン

10 ブルガスをガス注入器21で吸い込んで混合し、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。

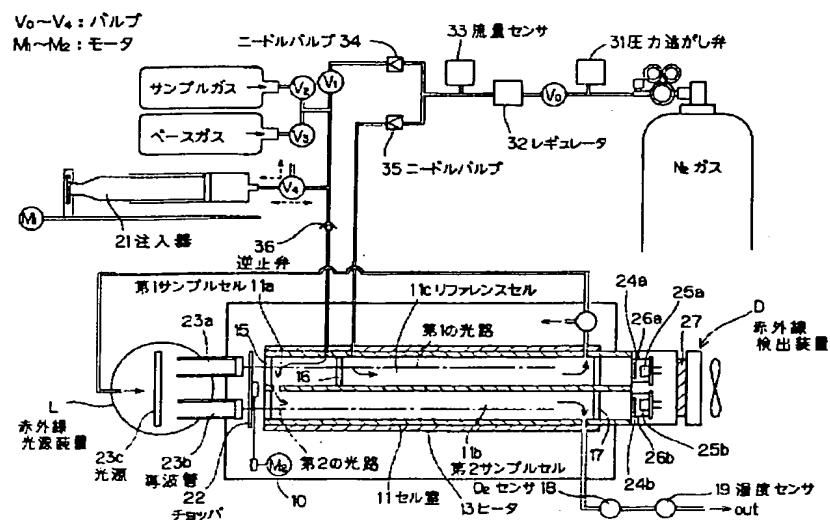
【図4】 $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比が一定の CO_2 を用意し、その湿気を含まない CO_2 と湿気を含んだ CO_2 とを混合して、湿度をいろいろ変えたサンプルガスを作り、同じく湿度0%の1種類のベースガスを作り、湿度センサ19によって検出されたベースガスの湿度に対応する出力値とサンプルガスの湿度に対応する出力値の差 ΔV を横軸にとり、検量線を使って求めたサンプルガスの $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比とベースガスの $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比との差を縦軸にと
って作成したグラフである。

【図5】湿度をいろいろ変えたサンプルガスについて、湿度と $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比との関係を示すグラフである。 $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比は、 $^{13}\text{CO}_2$ 濃度比の一番小さな値で規格化している。

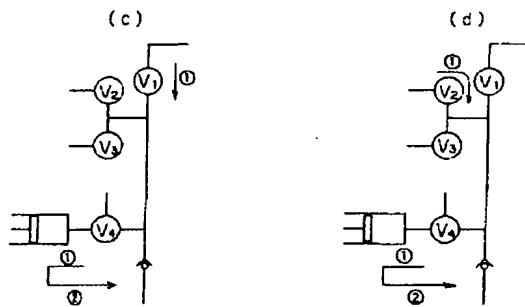
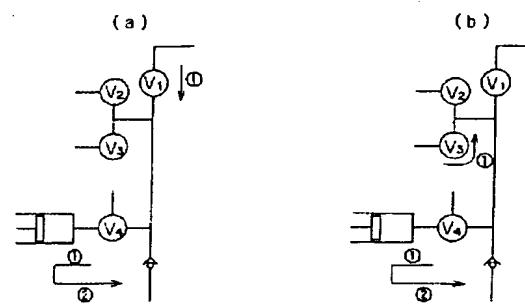
【符号の説明】

D	赤外線検出装置
L	赤外線光源装置
M ₁ , M ₂	モータ
V ₀ , V ₁ ~V _n	バルブ
30 1 1	セル室
1 1 a	第1サンプルセル
1 1 b	第2サンプルセル
1 1 c	リファレンスセル
1 8	O ₂ センサ
1 9	湿度センサ
2 1	ガス注入器
2 4 a	第1の波長フィルタ
2 4 b	第2の波長フィルタ
2 5 a	第1の検出素子
40 2 5 b	第2の検出素子
3 1	圧力逃がし弁
3 2	レギュレータ
3 3	流量計
3 5	ニードルバルブ
3 6	逆止弁

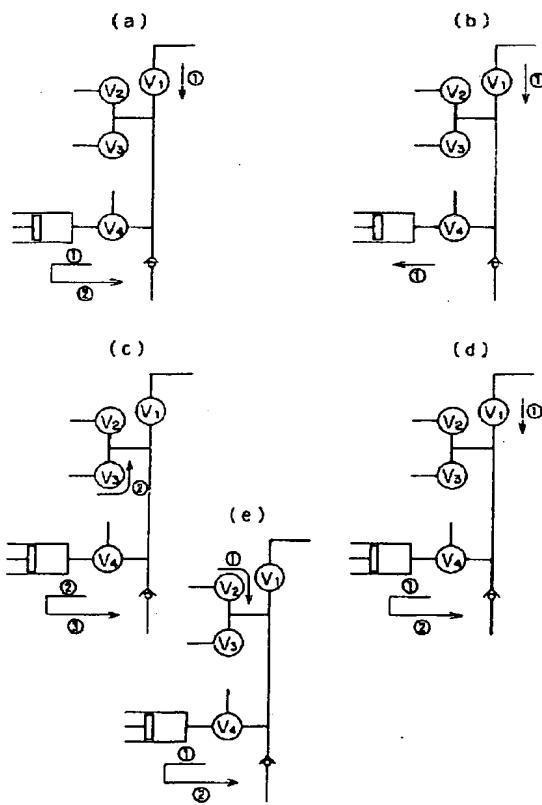
【図1】



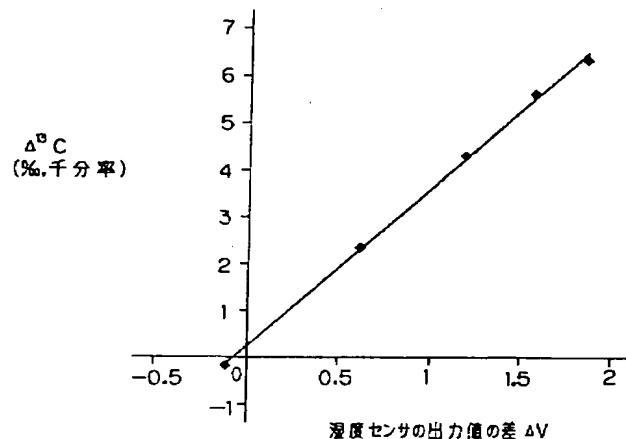
【図2】



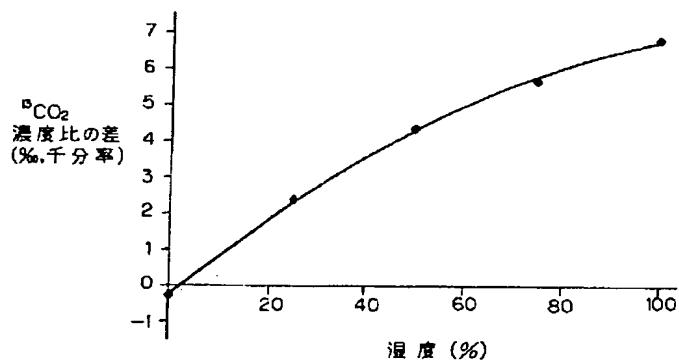
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5-296922 (J P, A)
特開 昭62-261032 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 21/00 - 21/61
G01N 33/497
J I C S T ファイル (J O I S)
W P I / L